

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 1 256 596 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
13.11.2002 Patentblatt 2002/46

(51) Int Cl.7: C08G 65/26, B01J 27/26

(21) Anmeldenummer: 02009221.9

(22) Anmeldetag: 25.04.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.05.2001 DE 10122019

(71) Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:  
• Ooms, Pieter, Dr.  
47800 Krefeld (DE)  
• Hofmann, Jörg, Dr.  
47829 Krefeld (DE)  
• Schäfer, Walter, Dr.  
42799 Leichlingen (DE)

(54) **Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen**

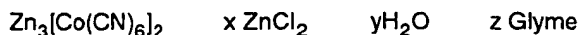
(57) Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) organische Komplexliganden und zwei oder mehrere komplexbildende Komponenten aus den Verbindungsklassen c) der Polyether und d) der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester,

Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung eine stark erhöhte Aktivität.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

[0002] Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuss) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemeinen Formel



erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

[0003] Aus JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, dass die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

[0005] Es wurde jetzt gefunden, dass DMC-Katalysatoren, die zusätzlich zu einer komplexbildenden Komponente aus der Verbindungsklasse der Polyether komplexbildende Komponenten aus den Verbindungsklassen der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung hohe Aktivität besitzen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend

a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung(en),

b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, organischen Komplexliganden, der (die) weder ein Polyether noch ein Polyester, Polycarbonat, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycosid, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrin, eine Phosphorverbindung, ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester oder eine ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung ist (sind), und

c) eine oder mehrere, vorzugsweise eine, komplexbildende Komponente(n) aus der Verbindungsklasse der Polyether, und

d) eine oder mehrere, vorzugsweise eine, komplexbildende Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen.

[0007] In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls e) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%

und/oder f) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I)  $M(X)_n$  aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

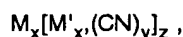
[0008] Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

[0009] Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I)  $M(X)_n$ , wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

[0010] Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

[0011] Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II)  $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ , wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eins oder mehrere dieser Metalle enthalten. Die Kationen Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen umfassenden Gruppe. Die Anionen A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

[0012] Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M wie in Formel (I) und

M' wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, dass die Elektroneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

[0013] Vorzugsweise ist

$x = 3$ ,  $x' = 1$ ,  $y = 6$  und  $z = 2$ ,

$M = \text{Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II)}$  und

$M' = \text{Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III)}$ .

[0014] Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoferrat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

[0015] Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (beispielsweise in US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

[0016] Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar

bar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuss eingesetzt.

**[0017]** Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden b) in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, einer Mischung der komplexbildenden Komponenten c) und d).

**[0018]** Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete komplexbildende Komponenten c) sind Verbindungen aus der Klasse der Polyether.

**[0019]** Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Polyether sind im Prinzip bekannt und ausführlich beschrieben in EP-A 700 949, EP-A 761 708 und WO 97/40086. Bevorzugt eingesetzte Polyether sind Polyetherpolyole mit Hydroxyfunktionalitäten von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 1 bis 3, und zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 150 und  $10^7$ , besonders bevorzugt zwischen 200 und  $5 \cdot 10^4$ . Sie werden in der Regel durch Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden in Gegenwart entsprechender aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen unter basischer, saurer oder koordinativer Katalyse (z.B. DMC-Katalyse) erhalten. Geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Poly(oxypropylen)polyole, Poly(oxyethylen)polyole, EO-getippte Poly(oxypropylen)polyole, gemischte EO/PO-Polyole, Butylenoxid-Polymere, Butylenoxidcopolymere mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Poly(oxytetramethylen)glykole.

**[0020]** Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete komplexbildende Komponenten d) sind Verbindungen aus der Klasse der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen.

**[0021]** Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende lineare und teilverzweigte Polyester mit mittleren Molmassen unterhalb 10000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 45 120.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polyester mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000 und OH-Zahlen von 28 bis 300 mg KOH/g, die für die Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Geeignete Polyester sind z.B. Poly(ethylenglykol-adipat), Poly(diethylenglykol-adipat), Poly(dipropylenglykol-adipat), mit Trimethylolpropan verzweigtes Poly(diethylenglykol-adipat), Poly(tetramethylenglykol-adipat) oder Poly(2-methyl-1,3-propylenglutarat).

**[0022]** Bevorzugt eingesetzte Polycarbonate sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate mit mittleren Molmassen unterhalb 12000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 57 574.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden aliphatische Polycarbonat-Diole mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000. Geeignete Polycarbonat-Diole sind z.B. Poly(1,6-hexandiol)carbonat, Poly(diethylenglykol)carbonat, Poly(dipropylenglykol)-carbonat, Poly(triethylenglykol)carbonat, Poly(1,4-bishydroxymethylcyclohexan)-carbonat, Poly(1,4-butandiol)-carbonat oder Poly(tripropylenglykol)carbonat.

**[0023]** Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolsorbitanester sind Polyethylenglykolsorbitanester (Polysorbate), die der deutschen Patentanmeldung 198 42 382.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykolsorbitanmono-, -diund -triestern von Fettsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und 2 bis 40 Mol Ethylenoxid.

**[0024]** Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolglycidylether sind Mono- und Diglycidylether von Polypropylenglykol und Polyethylenglykol, die in der deutschen Patentanmeldung 198 34 573.9 genauer beschrieben sind.

**[0025]** Weiterhin für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignet sind Glycidylether von monomeren oder polymeren (mit mindestens zwei Monomereinheiten) aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen Alkoholen.

**[0026]** Bevorzugt sind Glycidylether von mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen wie Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, Tetrakis(hydroxymethyl)methan, Sorbit, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, wobei sowohl Mono-, Di-, Tri-, Tetra- als auch Polyether in Frage kommen.

**[0027]** Besonders bevorzugt eingesetzt werden Mono- oder Diglycidylether von Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol oder 1,4-Butandiol sowie Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol, insbesondere mit Polymerisationsgraden von 2 bis 1000 Monomereinheiten.

**[0028]** Die Glycidylether werden in der Regel durch Reaktion von mono-, di-, tri-, tetraoder polyfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin in Gegenwart einer Lewis-Säure wie beispielsweise Zinntetrachlorid oder Bortrifluorid zu den entsprechenden Chlorhydrinen und anschließende Dehydrohalogenierung mit Base (z.B. Natriumhydroxid) erhalten.

**[0029]** Methoden zur Herstellung von Glycidylethern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 4. Auflage, 1994, S. 739 ff. und "Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A9, 5. Auflage, Weinheim/New York, 1987, S. 552.

**[0030]** Der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators verwendete Glycidylether kann im fertigen Kataly-

sator in der ursprünglich eingesetzten Form vorliegen oder auch in chemisch veränderter, z.B. hydrolysiert Form.

[0031] Geeignete Glycoside für Komponente d) sind Verbindungen aufgebaut aus Kohlenhydraten (Zuckern) und Nichtzuckern (Aglykone), in denen das Aglykon durch ein Sauerstoff-Atom über eine glykosidische Bindung mit einem Halbacetal-C-Atom des Kohlenhydrats zum Vollacetal gebunden ist.

[0032] Als Zuckerkomponente geeignet sind Monosaccharide wie Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose oder Ribose, Disaccharide wie Saccharose oder Maltose und Oligo- oder Polysaccharide wie Stärke.

[0033] Als Nichtzuckerkomponente kommen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffreste wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylreste, bevorzugt Aralkyl- und Alkylreste, besonders bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 30 C-Atomen in Frage.

[0034] Bevorzugt eingesetzte Glycoside sind die sogenannten Alkylpolyglycoside, die in der Regel durch Reaktion von Kohlenhydraten mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol oder durch Umacetalisierung von kurzkettigen Alkylglycosiden mit Fettalkoholen mit 8 bis 20 C-Atomen in Gegenwart von Säuren erhalten werden.

[0035] Besonders bevorzugt sind Alkylpolyglycoside mit Glucose als wiederkehrender Einheit in der Kette, mit Alkylkettenlängen von C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub> und mittleren Polymerisationsgraden zwischen 1 und 2.

[0036] Methoden zur Herstellung von Glycosiden sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 4, 4. Auflage, 1992, S. 916 ff.; "Römpp, Lexikon Chemie", Band 2, 10. Auflage, Stuttgart/New York, 1996 S.1581 ff.; Angewandte Chemie 110, S. 1394-1412 (1998).

[0037] Geeignete Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind z.B. Ester von C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren mit aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Butantriol, 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Trimethylölethan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Kohlenhydraten (Zuckern) oder Zuckeralkohole wie Sorbit oder Sorbitan. Als Zucker geeignet sind Monosaccharide wie Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose oder Ribose, Disaccharide wie Saccharose oder Maltose und Oligo- oder Polysaccharide wie Stärke.

[0038] Als Carbonsäurekomponente kommen z.B. in Frage C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren wie Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

[0039] Bevorzugt eingesetzte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Ester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Maltose oder Sorbitan mit C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonsäuren.

[0040] Besonders bevorzugte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Pentaerythrit oder Sorbitan mit C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonsäuren.

[0041] Methoden zur Herstellung von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole oder deren Isolierung aus Fetten sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 3. Auflage, 1980, S. 795 ff.; "Römpp, Lexikon Chemie", 8. Auflage, Stuttgart/New York, 1981; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Volume A10, 5 th Edition, 1987, S. 173 bis 218.

[0042] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Cyclodextrine sind z.B. unsubstituierte Cyclodextrine oder deren Ester-, Alkylether-, Hydroxyalkylether-, Alkoxycarbonylalkylether- und Carboxyalkyletherderivate oder deren Salze.

[0043] Cyclodextrine sind Cyclohexa-, Cyclohepta- oder Cyclooctaamylosen mit 6, 7 oder 8 1,4-verknüpften Glucose-Einheiten, die beim Abbau von Stärke durch Bacillus macerans oder Bacillus circulans unter Einwirkung von Cyclodextringlycosyltransferase entstehen, wie beispielsweise  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Cyclodextrin.

[0044] Für die Cyclodextrinester als Carbonsäurekomponente geeignet sind Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren.

[0045] Als Alkylkomponente für die Cyclodextrinalkylether-, -hydroxyalkylether-, -alkoxycarbonylalkylether und -carboxyalkylether kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen in Frage.

[0046] Bevorzugt eingesetzte Cyclodextrine sind  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine und deren Mono-, Di- und Triether, Mono-, Di- und Triester oder Monoester/diether, die in der Regel durch Veretherung von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden mit 1 bis 30 C-Atomen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octylchlorid, -bromid oder -jodid und/oder Veresterung mit Essigsäure oder Bernsteinsäure in Gegenwart von Säuren erhalten werden.

[0047] Besonders bevorzugt sind Methyl- $\alpha$ -cyclodextrin, Methyl- $\beta$ -cyclodextrin, Methyl- $\gamma$ -cyclodextrin, Ethyl- $\beta$ -cyclodextrin, Butyl- $\alpha$ -cyclodextrin, Butyl- $\beta$ -cyclodextrin, Butyl- $\gamma$ -cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- $\alpha$ -cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- $\gamma$ -cyclodextrin, 2,6-Diethyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,6-Dibutyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,3,6-Trimethyl- $\alpha$ -cyclodextrin, 2,3,6-Trimethyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,3,6-Trimethyl- $\gamma$ -cyclodextrin, 2,3,6-Trioctyl- $\alpha$ -cyclodextrin, 2,3,6-Trioctyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- $\alpha$ -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- $\beta$ -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- $\gamma$ -cyclodextrin, (2-Hy-

droxy)propyl- $\alpha$ -cyclodextrin, (2-Hydroxy)propyl- $\beta$ -cyclodextrin, (2-Hydroxy)-propyl- $\gamma$ -cyclodextrin, teilweise oder vollständig acetyliertes und succinyliertes  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Cyclodextrin, 2,6-Dimethyl-3-acetyl- $\beta$ -cyclodextrin oder 2,6-Dibutyl-3-acetyl- $\beta$ -cyclodextrin.

[0048] Methoden zur Herstellung von Cyclodextrinen sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Römp Lexikon Chemie", 10. Auflage, Stuttgart/New York 1997, S.845 ff und Chemical Reviews 98 (1998) 1743.

[0049] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Phosphorverbindungen sind z.B. organische Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Phosphonite, Phosphinate oder Phosphinite.

[0050] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete organische Phosphate sind beispielsweise Mono-, Di- oder Triestervon Phosphorsäure, Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von Pyrophosphorsäure und Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyester von Polyphosphorsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0051] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete organische Phosphite sind Mono-, Di- oder Triester von Phosphorigsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0052] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete organische Phosphonate sind z.B. Mono- oder Diester von Phosphonsäure, Alkylphosphonsäuren, Arylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylalkylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylphosphonsäuren, Cyanalkylphosphonsäuren und Cyanphosphonsäuren oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von Alkyldiphosphonsäuren und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0053] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Phosphonite sind Diester von Phosphonigsäure oder Arylphosphonigsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0054] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Phosphinate sind Ester von Phosphinsäure, Alkylphosphinsäuren, Dialkylphosphinsäuren oder Arylphosphinsäuren und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0055] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Phosphinite sind Ester von Alkylphosphinigsäure, Dialkylphosphinigsäure oder Arylphosphinigsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

[0056] Als Alkoholkomponente geeignet sind ein- oder mehrwertige Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole, besonders bevorzugt Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole.

[0057] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren als Komponente d) eingesetzten organischen Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Phosphonite, Phosphinate oder Phosphinite werden in der Regel durch Umsetzung von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Phosphonsäure, Alkylphosphonsäuren, Arylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylalkylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylphosphonsäuren, Cyanalkylphosphonsäuren, Cyanphosphonsäure, Alkyldiphosphonsäuren, Phosphonigsäure, Phosphorigsäure, Phosphinsäure, Phosphinigsäure oder deren Halogenderivaten oder Phosphoroxiden mit Hydroxyverbindungen mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Dekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, Hexadekanol, Heptadekanol, Octadekanol, Nonadekanol, Methoxymethanol, Ethoxymethanol, Propoxymethanol, Butoxymethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Phenol, Hydroxyessigsäureethylester, Hydroxyessigsäurepropylester, Hydroxypropionsäureethylester, Hydroxypropionsäurepropylester, 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,2,3-Trihydroxypropan, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Pentaerythrit erhalten werden.

[0058] Bevorzugt sind Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretributylester, Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretris(2-ethylhexyl)ester, Phosphorsäuretris(2-butoxyethyl)ester, Butylphosphorsäuredibutylester, Phenylphosphorsäuredioctylester, Phosphonoameisensäuretriethylester, Phosphonoessigsäuretrimethylester, Phosphonoessigsäuretriethylester, 2-Phosphonopropionsäuretrimethylester, 2-Phosphonopropionsäuretriethylester, 2-Phosphonopropionsäuretripropylester, 2-Phosphonopropionsäuretributylester, 3-Phosphonopropionsäuretriethylester, Tributylphosphit, Trilaurylphosphit, Tris-(3-ethyloxyethyl-3-methyl)phosphit und Heptakis(dipropylenglykol)phosphit.

[0059] Methoden zur Herstellung von Phosphorsäure-, Phosphorigsäure-, Phosphonsäure-, Phosphonigsäure-, Phosphinsäure- und Phosphinigsäureestern sind bekannt und ausführlich beschrieben in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Band 18, 4. Auflage, 1996, S. 737 ff.; "Römp's Lexikon Chemie", Band 4, 10. Auflage, Stuttgart/New York, 1998, S. 3280 ff.; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A19, 5. Auflage, 1991, S. 545 ff., "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie", Band XII/1 und XII/2, Stuttgart 1963/1964.

[0060] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester sind z.B. Mono-, Di-, Tri- oder Polyester von Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl- und Alkoxy-carbonylalkylacrylsäuren mit Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen oder Polyetherpolyolen.

[0061] Als Alkoholkomponente geeignet sind ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole, besonders bevorzugt Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole.

[0062] Weiterhin geeignet als Alkoholkomponente sind Polyalkylenglykole und Polyalkylenglykolether, bevorzugt Polypropylenglykole und Polyethylenglykole oder deren Ether mit Molekulargewichten von 200 bis 10000, bevorzugt 300 bis 9000, besonders bevorzugt 400 bis 8000.

[0063] Als  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren kommen Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy- und Alkoxy-carbonylalkylacrylsäuren.

ren mit 1 bis 20 C-Atomen wie 2-Methylacrylsäure (Methacrylsäure), 3-Methylacrylsäure (Crotonsäure), trans-2,3-Dimethylacrylsäure (Tiglinsäure), 3,3-Dimethylacrylsäure (Seneciosäure) oder 3-Methoxyacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure, 2-Methylacrylsäure, 3-Methylacrylsäure und 3-Methoxyacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylsäure und 2-Methylacrylsäure in Frage.

5 **[0064]** Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester werden in der Regel durch Veresterung von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyhydroxyverbindungen mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Ethandiol (Ethylenglykol), 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Butanol, 2-Butanol, i-Butanol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2,3-Butantriol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Dekanol, 1-Dodekanol, 1-Tridekanol, 10 1-Tetradekanol, 1-Hexadekanol, 1-Heptadekanol, 9-Oktadekanol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)-propan, Pentaerythrit, Methoxymethanol, Ethoxymethanol, Propoxymethanol, Butoxymethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Hydroxyessigsäuremethylester, Hydroxyessigsäureethylester, Hydroxyessigsäurepropylester, Hydroxypropionsäuremethylester, Hydroxypropionsäureethylester, Hydroxypropionsäurepropylester oder Polyetherpolyolen wie Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit den entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren gegebenfalls in Gegenwart von Katalysatoren erhalten.

15 **[0065]** Bevorzugt sind Mono-, Di- und Triester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-ethoxylaten, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-propoxylaten, Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen.

20 **[0066]** Besonders bevorzugte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester sind Polyethylenglykolacrylsäureester, Polyethylenglykoldiacrylsäureester, Polyethylenglykolmethacrylsäureester, Polyethylenglykoldimethacrylsäureester, Polypropylenglykolacrylsäureester, Polypropylenglykoldiacrylsäureester, Polypropylenglykolmethacrylsäureester, Polypropylenglykoldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldiacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioltriacylsäureester, 1,2,3-Propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylat)diacylsäureester, 1,2,3-Propantriolpropoxylat-triacylsäureester, 1,4-Butandiolacrylsäureester, 1,4-Butandiol dimethacrylsäureester, 1,6-Hexandioldiacrylsäureester, 2-Hydroxypropylmethacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-triacylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propanethoxylat-trimethacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-triacylsäureester oder 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-trimethacrylsäureester.

30 **[0067]** Methoden zur Herstellung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureestern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology", Band 18, 4. Auflage, 1996, S. 737ff.; "Römpf: Lexikon Chemie", Band 4, 10. Auflage, Stuttgart/New York 1998, S. 3286ff.; "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A19, 5. Auflage, 1991, S. 545ff., "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie Q, Band XII/1 und XII/2, Stuttgart 1963/1964.

35 **[0068]** Strukturelles Merkmal der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeigneten ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen ist ihr amphiphiler Molekülaufbau, d.h. sie enthalten mindestens eine hydrophile ionische Gruppe (bzw. einen hydrophilen ionischen Molekülteil) und mindestens eine hydrophobe Gruppe (bzw. einen hydrophoben Molekülteil). Beispiele für derartige ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen finden sich in der Gruppe der Tenside, Seifen, Emulgatoren, Detergentien und Dispergiernmittel.

40 **[0069]** Die hydrophilen ionischen Gruppen können anionischer, kationischer oder zwitterionischer (amphoterer) Natur sein. Beispiele anionischer Gruppen sind Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat-, Thiosulfat-, Phosphonat-, Phosphinat-, Phosphat- oder Dithiophosphatgruppen. Beispiele kationischer Gruppen sind Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen. Beispiele zwitterionischer Gruppen sind Betain-, Sulfobetain- oder Aminoxydgruppen.

45 **[0070]** Die hydrophoben Gruppen sind bevorzugt  $C_2$ - $C_{50}$ -Kohlenwasserstoffreste wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylreste. Es sind aber auch Fluoroalkyl-, Silaalkyl-, Thiaalkyl- oder Oxaalkylgruppen geeignet.

50 **[0071]** Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophilen anionischen Gruppen sind Carboxylate wie Alkylcarboxylate (Seifen), Ethercarboxylate (carboxymethylierte Ethoxylate), Polycarboxylate wie Malonate und Succinate, Gallensäuresalze, z.B. Gallensäureamide mit Sulfoalkyl- und Carboxyalkylresten in der Salzform, Aminosäurederivate wie Sarcoside (Alkanolysarcosinate), Sulfonamidocarboxylate, Sulfate wie Alkylsulfate, Ethersulfate, z.B. Fettalkoholethersulfate, Arylethersulfate oder Amidoethersulfate, sulfatierte Carboxylate, sulfatierte Carbonsäureglyceride, sulfatierte Carbonsäureester, sulfatierte Carbonsäureamide, Sulfonate, z.B. Alkyl-, Aryl- und Alkylarylsulfonate, sulfonierte Carboxylate, sulfonierte Carbonsäureester, sulfonierte Carbonsäureamide, Carboxylestersulfonate wie  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, Carboxyamidsulfonate, Sulfobornsteinsäureester, Ethersulfonate, Thiosulfate, Phosphate, z.B. Alkylphosphate oder Glycerinphosphate, Phosphonate, Phosphinate und Dithiophosphate.

55 **[0072]** Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophilen kationischen Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre und quarternäre Ammoniumsalze mit Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten, alkoxylierte Ammoniumsalze, quarternäre Ammoniumester, Benzylammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Thiazoliniumsalze, Salze von Aminoxyden, Sulfoniumsalze, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze und Tro-

pyliumsalze.

[0073] Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophiler zwitterionischer (amphoterer) Gruppe sind Aminoxide, Imidazoliniumderivate wie Imidazoliniumcarboxylate, Betaine, z.B. Alkyl- und Amidopropylbetaine, Sulfobetaine, Aminocarbonsäuren und Phospholipide, z.B. Phosphatidylcholin (Lecithin).

[0074] Natürlich können die ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen auch mehrere hydrophile (anionische und/oder kationische und/oder zwitterionische) Gruppen bzw. Molekülteile enthalten.

[0075] Die ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

[0076] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeigneten ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen sind allgemein gut bekannt und z.B. ausführlich beschrieben in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, Vol. A25, S. 747-817, VCH, Weinheim, 1994, "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, Vol. 23, S. 477-541, John Wiley & Sons, New York, 1997, "Tensid-Taschenbuch", 2. Aufl., H. Stache (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, 1982, "Surfactant Science Series", Vol. 1-74, M. J. Schick (Consulting Editor), Marcel Dekker, New York, 1967-1998, "Methods in Enzymology", Vol. 182, M.P. Deutscher (Ed.), S.239-253, Academic Press, San Diego, 1990.

[0077] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

[0078] Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung der komplexbildenden Komponenten mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

[0079] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Katalysatoren enthaltend

a) Zinkhexacyanocobaltat (III),

b) tert.-Butanol,

c) einen oder mehrere komplexbildende Polyether, und

d) eine oder mehrere komplexbildende Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen.

[0080] Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von Metallsalzen, insbesondere der Formel (I), mit Metallocyanidsalzen, insbesondere der Formel (II), in Gegenwart von organischen Komplexligenanden b), die weder Polyether c) noch komplexbildende Komponenten d) sind, Polyether c) und der komplexbildenden Komponente d).

[0081] Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallocyanidsalz)) und des Metallocyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexligenanden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallocyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser e), überschüssiges Metallsalz f), und den organischen Komplexligenanden b) enthält.

[0082] Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallocyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallocyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen und den organischen Komplexligenanden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit einer Mischung aus den komplexbildenden Komponenten c) und d) behandelt. Die Mischung aus den komplexbildenden Komponenten c) und d) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexligenanden b) eingesetzt.

[0083] Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexligenanden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

[0084] Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexligenanden b) in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wässrigen Waschlösung eine kleine Menge der Mischung aus den komplexbildenden Komponenten c) und d) zuzufügen, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

[0085] Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nichtwässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexligenanden b) und der Mischung aus den komplexbildenden Komponenten



c) und d).

[0086] Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

[0087] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

[0088] Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylierung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f zu entnehmen.

[0089] Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2 000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

[0090] Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2 000.

[0091] Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,0001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

[0092] Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis 1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

[0093] Die (zahlenmittleren) Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1 000 bis 50 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2 000 bis 20 000 g/mol.

[0094] Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batchoder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

[0095] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl. 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne dass die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflusst werden.

## Beispiele

### Katalysatorpräparation

#### Beispiel 1 Ligandenkombination Polyether/Cyclodextrin (Katalysator A)

[0096] Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser wurde unter starkem Rühren (24000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser gegeben. Unmittelbar danach wurde eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann wurde eine Mischung aus 0,5 g eines Polypropylenglykols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000 („Polypropylenglykol 2000“) und 0,5 g 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 (Wacker-Chemie GmbH, D-81737 München), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1 000 U/min). Der Feststoff wurde durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser, 0,5 g Polypropylenglykol 2000 und 0,5 g 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 gerührt (10 000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wurde noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol, 0,25 g Polypropylenglykol 2000 und 0,25 g 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wurde der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## EP 1 256 596 A1

### **Beispiel 2** Ligandenkombination Polyether/Phosphorverbindung (Katalysator B)

[0097] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde 2-Phosphonopropionsäuretriethylester anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 3** Ligandenkombination Polyether/Polyester (Katalysator C)

[0098] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde Poly(2-methyl-1,3-propylenglutarat mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1020 g/mol anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 4** Ligandenkombination Polyether/Polycarbonat (Katalysator D)

[0099] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde ein Dipropylenglykol-Polycarbonatdiol mit zahlenmittlerer Molmasse 1968 g/mol (bestimmt durch Messung der OH-Zahl) anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 5** Ligandenkombination Polyether/Glycidylether (Katalysator E)

[0100] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde Polypropylenglykoldiglycidylether mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht von 640 g/mol anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 6** Ligandenkombination Polyether/Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole (Katalysator F)

[0101] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde ein Glycerintricapronat (Rilanit® GTC, Henkel KG a.A., D-40589 Düsseldorf) anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 7** Ligandenkombination Polyether/Glycosid (Katalysator G)

[0102] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde ein Alkylpolyglycosid (Glucopon® 650 EC, Henkel KG a. A., D-40589 Düsseldorf) anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 8** Ligandenkombination Polyether/ $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester (Katalysator H)

[0103] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacylsäureester anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 9** Ligandenkombination Polyether/Sorbitanester (Katalysator I)

[0104] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde ein Polyethylenglykol(20) sorbitanmonolaurat (Tween® 20, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-82041 Deisenhofen) anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 10** Ligandenkombination Polyether/ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung (Katalysator J)

[0105] Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde L- $\alpha$ -Lecithin anstelle von 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 eingesetzt.

### **Beispiel 11 (Vergleich)** Polyether als Ligand (Katalysator K)

[0106] Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser wurde unter starkem Rühren (24 000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser gegeben. Unmittelbar danach wurde eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann wurde eine Mischung aus 1 g Polypropylenglykol 2000, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1 000 U/min). Der Feststoff wurde durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g Polypropylenglykol 2000 gerührt (10 000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wurde noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g Polypropylenglykol 2000 gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wurde der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## EP 1 256 596 A1

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,2 g

[0107] Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,6 Gew.-%, Zink = 24,6 Gew.-%, tert.-Butanol = 3,0 Gew.-%, Polypropylenglykol 2000 = 25,8 Gew.-%.

### 5 Beispiel 12 (Vergleich) Cyclodextrin als Ligand (Katalysator L)

[0108] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin Beta W7 M 1,8 anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,4 g

10 [0109] Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,5 Gew.-%, Zink = 24,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 10,0 Gew.-%, 2,6-Dimethyl- $\beta$ -cyclodextrin = 13,8 Gew.-%

### Beispiel 13 (Vergleich) Phosphorverbindung als Ligand (Katalysator M)

15 [0110] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde 2-Phosphonopropionsäuretriethylester anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,9 g

[0111] Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

20 Cobalt = 10,2 Gew.-%, Zink = 23,5 Gew.-%, tert.-Butanol = 2,3 Gew.-%, 2-Phosphonopropionsäuretriethylester = 26,1 Gew.-%

### Beispiel 14 (Vergleich) Polyester als Ligand (Katalysator N)

25 [0112] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde Poly(2-methyl-1,3-propylenglutarat) mit einer zahlenmittleren Molmasse von 1020 g/mol anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,4 g

Elementaranalyse:

Cobalt = 12,1 Gew.-%, Zink = 27,0 Gew.-%.

### 30 Beispiel 15 (Vergleich) Polycarbonat als Ligand (Katalysator O)

[0113] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde ein Dipropylenglykol-Polycarbonat mit zahlenmittlerer Molmasse 1968 g/mol (bestimmt durch Messung der OH-Zahl) anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,33 g

35 Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,8 Gew.-%, Zink = 24,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 20,2 Gew.-%, Polycarbonat = 15,0 Gew.-%

### Beispiel 16 (Vergleich) Glycidylether als Ligand (Katalysator P)

40 [0114] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde Polypropylenglykoldiglycidylether mit zahlenmittlerem Molekulargewicht von 380 g/mol anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 8,70 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

45 Cobalt = 8,7 Gew.-%, Zink = 20,2 Gew.-%, tert.-Butanol = 4,2 Gew.-%, Polypropylenglykoldiglycidylether = 30,5 Gew.-%

### Beispiel 17 (Vergleich) Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole als Ligand (Katalysator Q)

[0115] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde Glycerintricapronat (Rilanit® GTC, Henkel KG aA, D-40589 Düsseldorf) anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

50 Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,4 Gew.-%, Zink = 26,9 Gew.-%, tert.-Butanol = 8,6 Gew.-%, Glycerintricapronat = Gew.-8,4 %

### Beispiel 18 (Vergleich) Glycosid als Ligand (Katalysator R)

55

[0116] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde Alkylpolyglycosid (Glucopon® 650 EC) anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 8,70 g

## EP 1 256 596 A1

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 8,7 Gew.-%, Zink = 20,2 Gew.-%, tert.-Butanol = 4,2 Gew.-%, Alkylpolyglykosid = 30,5 Gew.-%

### Beispiel 19 (Vergleich) $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäureester als Ligand (Katalysator S)

[0117] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacylsäureester anstelle anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,8 Gew.-%, Zink = 27,7 Gew.-%, tert.-Butanol = 11,8 Gew.-%, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacylsäureester = 2,4 Gew.-%

### Beispiel 20 (Vergleich) Sorbitanester als Ligand (Katalysator T)

[0118] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde Polyethylenglykol(20) sorbitanmonolaurat (Tween® 20 (Firma Sigma) anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,6 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 11,9 Gew.-%, Zink = 24,9 Gew.-%, tert.-Butanol = 3,6 Gew.-%, Polyethylenglykol(20) sorbitanmonolaurat = 14,6 Gew.-%

### Beispiel 21 (Vergleich) ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung als Ligand (Katalysator U)

[0119] Es wurde verfahren wie in Beispiel 11, jedoch wurde L- $\alpha$ -Lecithin anstelle von Polypropylenglykol 2000 eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 2,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 13,7 Gew.-%, Zink = 25,6 Gew.-%, tert.-Butanol = 7,5 Gew.-%, L- $\alpha$ -Lecithin = 12,0 Gew.-%

## Herstellung von Polyetherpolyolen

### Allgemeine Durchführung

[0120] In einem 500 ml Druckreaktor wurden 50 g Polypropylenglykol-Starter (zahlenmittleres Molekulargewicht = 1 000 g/mol) und 3 bis 5 mg Katalysator (15 bis 25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wurde Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen war. Weiteres Propylenoxid wurde erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wurde. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, dass der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wurde das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C wurden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0121] Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

[0122] Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

### Beispiel 22 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

[0123]

Induktionszeit	99 min
Propoxylierungszeit	110 min
Gesamtreaktionszeit	209 min

# EP 1 256 596 A1

(fortgesetzt)

Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,9
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	10
	Viskosität 25°C (mPas)	931

**Beispiel 23 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator K (25 ppm)

[0124]

Induktionszeit		100 min
Propoxylierungszeit		110 min
Gesamtreaktionszeit		210 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	28,1
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	7
	Viskosität 25°C (mPas)	849

**Beispiel 24 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator L (25 ppm)

[0125]

Induktionszeit		160 min
Propoxylierungszeit		160 min
Gesamtreaktionszeit		320 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	30,2
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	9
	Viskosität 25°C (mPas)	855

**Beispiel 25 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator M (25 ppm)

[0126]

Induktionszeit		99 min
Propoxylierungszeit		110 min
Gesamtreaktionszeit		209 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,9
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	10
	Viskosität 25°C (mPas)	931

**Beispiel 26 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator N (25 ppm)

[0127]

Induktionszeit		90 min
Propoxylierungszeit		93 min
Gesamtreaktionszeit		183 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,9
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	6
	Viskosität 25°C (mPas)	845

# EP 1 256 596 A1

**Beispiel 27 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator O (15 ppm)

[0128]

Induktionszeit		120 min
Propoxylierungszeit		190 min
Gesamtreaktionszeit		310 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	6
	Viskosität 25°C (mPas)	901

**Beispiel 28 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator P (25 ppm)

[0129]

Induktionszeit		130 min
Propoxylierungszeit		31 min
Gesamtreaktionszeit		161 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,5
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	7
	Viskosität 25°C (mPas)	849

**Beispiel 29 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator Q(25 ppm)

[0130]

Induktionszeit:		180 min
Propoxylierungszeit		115 min
Gesamtreaktionszeit		295 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	9
	Viskosität 25°C (mPas)	914

**Beispiel 30 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator R (20 ppm)

[0131]

Induktionszeit		350 min
Propoxylierungszeit		355 min
Gesamtreaktionszeit		705 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	6
	Viskosität 25°C (mPas)	1013

**Beispiel 31 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator S (25 ppm)

[0132]

Induktionszeit		120 min
Propoxylierungszeit		87 min
Gesamtreaktionszeit		207 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,8
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	7

# EP 1 256 596 A1

(fortgesetzt)

	Viskosität 25°C (mPas)	922
--	------------------------	-----

**Beispiel 32 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator T (25 ppm)

[0133]

Induktionszeit		265 min
Propoxylierungszeit		175 min
Gesamtreaktionszeit		440 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	30,2
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	8
	Viskosität 25°C (mPas)	926

**Beispiel 33 (Vergleich)** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator U (25 ppm)

[0134]

Induktionszeit		125 min
Propoxylierungszeit		140 min
Gesamtreaktionszeit		265 min
Polyetherpolyol	OH-Zahl (mg KOH/g)	29,5
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg)	6
	Viskosität 25°C (mPas)	921

## Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend

a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,

b) einen oder mehrere organische(n) Komplexliganden, der (die) weder ein Polyether noch ein Polyester, Polycarbonat, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycosid, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrin, eine Phosphorverbindung, ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester oder eine ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindung ist (sind),

c) eine oder mehrere komplexbildende Komponente(n) aus der Verbindungsklasse der Polyether, und

d) eine oder mehrere komplexbildende Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen.

2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend e) Wasser und/oder f) wasserlösliches Metallsalz.

3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.

4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische Komplexligand b) tert.-Butanol ist.

5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 1 bis 80 Gew.-% einer Mischung der komplexbildenden Komponenten c) und d) enthält.

6. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators, enthaltend die Schritte

i) Umsetzung in wässriger Lösung von

- 5         $\alpha$ ) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen,  
       $\beta$ ) organischen Komplexliganden, die weder Polyether noch Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen sind,  
       $\gamma$ ) einer oder mehreren komplexbildenden Komponente(n) aus der Verbindungsklasse der Polyether,  
10         $\delta$ ) einer oder mehreren komplexbildenden Komponente(n) aus den Verbindungsklassen der Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen,

15        ii) Isolieren, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

- 20        7. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Polyetherpolyol, herstellbar nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.
- 25        9. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.





Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 9221

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 693 584 A (LE-KHAC BI) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) * Beispiel 3 *	1-10	C08G65/26 B01J27/26
X	US 6 063 897 A (FARAJ MAHMOUD K ET AL) 16. Mai 2000 (2000-05-16) * Beispiel 3C *	1-10	
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ; SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); O) 22. April 1999 (1999-04-22) * Beispiele 5-8 *	8,9	
X	DE 199 24 672 A (BAYER AG) 30. November 2000 (2000-11-30) * Beispiele 2-7 *	8,9	
X	DE 198 42 383 A (BAYER AG) 23. März 2000 (2000-03-23) * Beispiele 1-3. *	8,9	
X	EP 1 029 871 A (BAYER AG) 23. August 2000 (2000-08-23) * Beispiele 1-5 *	8,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	WO 99 59719 A (LYONDELL CHEMIE TECHNOLOGIE NE ; ARCO CHEM TECH (US)) 25. November 1999 (1999-11-25) * Ansprüche 1-13 *	1-10	C08G B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. August 2002	Prüfer O'Sullivan, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 9221

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-08-2002

im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5693584	A	02-12-1997	US 6211330 B1	03-04-2001
US 6063897	A	16-05-2000	AU 3823199 A	23-11-1999
			BR 9911018 A	06-02-2001
			CA 2331035 A1	11-11-1999
			CN 1299300 T	13-06-2001
			WO 9956874 A1	11-11-1999
			EP 1079926 A1	07-03-2001
			HU 0102308 A2	28-10-2001
			JP 2002513818 T	14-05-2002
WO 9919063	A	22-04-1999	DE 19745120 A1	15-04-1999
			DE 19757574 A1	24-06-1999
			DE 19810269 A1	11-05-2000
			DE 19834573 A1	03-02-2000
			DE 19842382 A1	23-03-2000
			AU 1148599 A	03-05-1999
			AU 9542598 A	03-05-1999
			BR 9813034 A	15-08-2000
			BR 9813040 A	15-08-2000
			CA 2306378 A1	22-04-1999
			CA 2306386 A1	22-04-1999
			CN 1275096 T	29-11-2000
			CN 1275929 T	06-12-2000
			WO 9919062 A1	22-04-1999
			WO 9919063 A1	22-04-1999
			EP 1034035 A1	13-09-2000
			EP 1034036 A1	13-09-2000
			JP 2001519467 T	23-10-2001
			JP 2001519468 T	23-10-2001
			US 2002068812 A1	06-06-2002
			US 6323375 B1	27-11-2001
			AU 2270599 A	19-07-1999
			BR 9814402 A	10-10-2000
			CA 2315766 A1	08-07-1999
			CN 1283136 T	07-02-2001
			WO 9933562 A1	08-07-1999
			EP 1051253 A1	15-11-2000
			HU 0004519 A2	28-04-2001
			JP 2001527132 T	25-12-2001
			AU 2929199 A	27-09-1999
			BR 9908594 A	14-11-2000
			CA 2322823 A1	16-09-1999
			CN 1292727 T	25-04-2001
			WO 9946042 A1	16-09-1999
			EP 1071509 A1	31-01-2001

EPO FORM P441

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 9221

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9919063 A		JP 2002506088 T	26-02-2002
		US 6291388 B1	18-09-2001
		AU 5411899 A	28-02-2000
		BR 9912604 A	02-05-2001
		CN 1311716 T	05-09-2001
		WO 0007721 A1	17-02-2000
		EP 1115488 A1	18-07-2001
		HU 0102708 A2	28-11-2001
		AU 5859299 A	03-04-2000
		BR 9913841 A	12-06-2001
		CN 1316920 T	10-10-2001
		WO 0015336 A1	23-03-2000
		EP 1115489 A1	18-07-2001
		US 6376420 B1	23-04-2002
DE 19924672 A	30-11-2000	DE 19924672 A1	30-11-2000
		AU 4750400 A	21-11-2000
		BR 0010302 A	13-02-2002
		CN 1349549 T	15-05-2002
		CZ 20013980 A3	13-02-2002
		WO 0068295 A1	16-11-2000
		EP 1177239 A1	06-02-2002
DE 19842383 A	23-03-2000	DE 19842383 A1	23-03-2000
		AU 5859399 A	03-04-2000
		BR 9913704 A	05-06-2001
		CN 1316919 T	10-10-2001
		WO 0015337 A1	23-03-2000
		EP 1115490 A1	18-07-2001
EP 1029871 A	23-08-2000	DE 19906985 A1	31-08-2000
		BR 0000700 A	29-08-2000
		EP 1029871 A1	23-08-2000
		JP 2000237596 A	05-09-2000
		US 6204357 B1	20-03-2001
WO 9959719 A	25-11-1999	US 6013596 A	11-01-2000
		AU 4140199 A	06-12-1999
		BR 9910605 A	16-01-2001
		CN 1309587 T	22-08-2001
		WO 9959719 A1	25-11-1999
		EP 1094895 A1	02-05-2001
		HU 0102318 A2	28-10-2001
		JP 2002515517 T	28-05-2002
		TW 460324 B	21-10-2001

EPO FORM P0481